

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>5</sup> :  C11C 3/04		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/05034  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. April 1991 (18.04.91)
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP90/01611  (22) Internationales Anmeldedatum: 21. September 1990 (21.09.90)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 39 32 514.8 29. September 1989 (29.09.89) DE</p> <p>(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): ASSMANN, Georg [DE/DE]; Lingenstraße 13, D-4053 Jüchen (DE). BLASEY, Gerhard [DE/DE]; Fürstenberger Straße 21, D-4000 Düsseldorf (DE). GUTSCHE, Bernhard [DE/DE]; Lessingstraße 5A, D-4010 Hilden (DE). JEROMIN, Lutz [DE/DE]; Am Bandsbusch 88, D-4010 Hilden (DE). RIGAL, Jean [FR/FR]; Route de Cassagne, Roquefort (S/GNE), F-31360 Saint-Martory (FR). ARMENGAUD, René [FR/FR]; Chemin du Guignon, Boussens, F-31360 Saint-Martory (FR). CORMARY, Bernard [FR/FR]; Villa Nougue, 14, avenue de la Gare, F-31260 Salies du Salat (FR).</p>		<p>(74) Gemeinsamer Vertreter: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP-Patentabteilung, Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), BR, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent)*, DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>	

(54) Title: CONTINUOUS PROCESS FOR PRODUCING LOWER ALKYL ESTERS

(54) Bezeichnung: KONTINUIERLICHES VERFAHREN ZUM HERSTELLEN NIEDERER ALKYLESTER

(57) Abstract

Continuous process for producing lower esters at temperatures of up to 100 °C and pressures of up to 10 bar by reacting, in an at least two-stage process, fatty acid triglycerides having an acid value less than 1 with a lower alcohol in the presence of a homogeneous alkaline catalyst, whereby the resulting glycerine is separated after the first stage. In order to be able to perform the process with a high yield as well as with reduced maintenance, investment and energy costs than is the case in the state of the art: the reaction mix, in each stage, passes only once through a reactor and downstream static separator; tube reactors are used as reactors; and the Reynolds number of the reaction mixture flow is greater than 2300.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zum Herstellen niederer Alkylester bei Temperaturen bis zu 100 °C und Drücken bis zu 10 bar durch ein mindestens zweistufiges Umsetzen von Fettsäuretriglyceriden einer Säurezahl kleiner als 1 mit einem niederen Alkohol in Gegenwart eines homogenen alkalischen Katalysators, wobei nach der ersten Stufe das entstandene Glycerin abgetrennt wird. Um das Verfahren mit hoher Ausbeute und geringeren Instandhaltungs-, Investitions- und Energiekosten als im Stand der Technik durchführen zu können, wird vorgeschlagen, daß das Reaktionsgemisch in jeder Stufe nur einmal einen Reaktor und einen nachgeschalteten statischen Abscheider durchläuft, daß als Reaktoren Rohrreaktoren eingesetzt werden und daß die Reynolds-Zahl der Strömung des Reaktionsgemisches größer als 2300 ist.

BEST AVAILABLE COPY

## BENENNUNGEN VON "DE"

Bis auf weiteres hat jede Benennung von "DE" in einer internationalen Anmeldung, deren internationaler Anmeldetag vor dem 3. Oktober 1990 liegt, Wirkung im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland mit Ausnahme des Gebietes der früheren DDR.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	MG	Madagaskar
AU	Australien	FI	Finnland	ML	Mali
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Fasso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	CR	Griechenland	NO	Norwegen
BJ	Benin	HU	Ungarn	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	SD	Sudan
CP	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
DE	Deutschland	LU	Luxemburg	TG	Togo
DK	Dänemark	MC	Monac	US	Vereinigte Staaten von Amerika

- 1 -

"Kontinuierliches Verfahren zum Herstellen niederer Alkylester"

Die Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zum Herstellen niederer Alkylester, insbesondere Methylester, bei Temperaturen bis zu 100 °C und Drücken bis zu 10 bar, durch ein mindestens zweistufiges Umsetzen von Fettsäuretriglyceriden, einen Anteil an freier Fettsäure (ffa) von kleiner 1 % beinhaltend, mit einem niederen Alkohol, insbesondere Methanol, in Gegenwart eines homogenen alkalischen Katalysators, wobei nach jeder Stufe das entstandene Glycerin aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt wird.

Die Herstellung von Alkylestern und Glycerin aus natürlichen Fetten und Ölen ist ein schon seit Jahrzehnten durchgeführter chemischer Prozeß. Die beiden hauptsächlich angewandten Verfahren sind die Hochdruckumesterung bei Drücken bis zu 90 bar und Temperaturen bis 250 °C und die Niederdruckumesterung bei 1 bis 10 bar und Temperaturen unter 100 °C.

Bei der Niederdruckumesterung werden entsäuerte Öle und Fette mit einem niedrigen Anteil an freien Fettsäuren eingesetzt. Beim Einsatz eines alkalischen Katalysators wird der Katalysator durch die freie Fettsäure neutralisiert, so daß dessen Aktivität damit nicht mehr zur Verfügung steht. Als alkalische Katalysatoren werden Natriummethylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und andere eingesetzt. Weitere Katalysatoren finden sich im Artikel in J. scient. ind. Res. Vol. 33, April 1974, S. 178 - 187.

- 2 -

Bei der einfachsten Ausgestaltung des Verfahrens, der Niederdruckumesterung, reagiert das angesetzte Gemisch wenige Minuten bis mehrere Stunden lang in einem Rührkessel. Anschließend erfolgt die Dekantation der leichten Phase, des Alkylesters, und der Glycerinphase im gleichen Kessel. Eine kurze Beschreibung befindet sich in der GB-PS 634411 und in der US-PS 2360844.

Nachteilig an dieser einfachen Vorgehensweise ist ein hoher Bedarf an Alkohol und alkalischem Katalysator in der Umesterung, um einen hohen Umsatz zu erreichen, da die Umesterung eine Gleichgewichtsreaktion ist. Der hohe Überschuß an Katalysator und Alkohol erschwert einerseits die Dekantation von Glycerin mit Alkohol und andererseits die eigentliche angeschlossene Glyceringewinnung. In der Glyceringewinnung müssen nämlich die aus dem Katalysator entstandenen Seifen durch anorganische Säure unter Wasserzusatz gespalten werden. Die Fettsäuren können dann durch Dekantation vom Rohglycerin getrennt werden.

Um bei einem geringeren Einsatz an Alkohol und alkalischem Katalysator dennoch eine ausreichend hohe Ausbeute zu erzielen, ist die Umesterung zweistufig durchzuführen. So wird nach der DE-PS 3020612 bei einer diskontinuierlichen, im Rührkessel vorgenommenen Niederdruck-Umesterung nach einer ersten Reaktionsstufe und einer anschließenden Dekantation das als Unterphase vorliegende Glycerin aus dem Reaktionsgemisch entfernt und die Oberphase nochmals umgeestert. Zur Glycerinentfernung wird nach dem 2. Reaktionsschritt Wasser zur besseren Abscheidung zugegeben, was zwar zu einer guten Glycerinentfernung führt, bezüglich der Glycerinaufarbeitung einen zusätzlichen Aufwand bedeutet.

Ein demgegenüber verbessertes Niederdruck-Umesterungsverfahren findet sich im Zeitschriftenartikel Seifen, Öle, Fette, Wachse, 1988, Seiten 595 bis 600, insbesondere Figur 3 auf Seite 596 mit zugehöriger Beschreibung. Es handelt sich um ein kontinuierliches und zweistufiges Verfahren. Die Einsatzstoffe Öl mit niedrigem ffa, Methanol und alkalischer Katalysator werden von einer Pumpe in eine erste Reaktionsschlaufe eindosiert. Von einer Zentrifugalpumpe wird das Reaktionsgemisch in einen ersten Reaktor gefördert. Die Zentrifugalpumpe dient dabei gleichzeitig zum innigen Durchmischen des Reaktionsgemisches. Nach der entsprechenden Verweilzeit im Reaktor fließt das Gemisch in einen statischen stehenden Abscheider. Nach der Dekantation wird die Oberphase zurück zur Zentrifugalpumpe geführt und die Unterphase, die fast das gesamte entstandene Glycerin zusammen mit restlichem Methylester und nicht umgesetzten Triglyceriden enthält, wird zu einer Zentrifuge zum besseren Abscheiden des Glycerins geleitet. Die vom Glycerin befreite Oberphase durchläuft dann eine zweite Reaktionsschlaufe. Jede Reaktionsschlaufe besteht aus je einer Zentrifugalpumpe, einem Reaktor und einem statischen Abscheider. Die Pumpe in jeder Reaktionsschlaufe ist notwendig, da das reagierte Gemisch in jeder Schlaufe rückgeführt wird. Da die Trennung in diesem bekannten Verfahren innerhalb des statischen Abscheidens nur unvollkommen ist, ist zum Abtrennen von Glycerin die genannte Zentrifuge notwendig.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein kontinuierliches Verfahren zum Herstellen niederer Alkylester mit hoher Ausbeute der eingangs genannten Art zu schaffen, das weniger Instandhaltungs-, Investitions- und Energiekosten erfordert und einfach und sicher zu betreiben ist.

- 4 -

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Reaktion mindestens zweistufig in einem Rohrreaktor durchgeführt wird. Das Reaktionsgemisch durchläuft nur einmal den Rohrreaktor und nachgeschalteten liegenden statischen Abscheider in jeder Stufe. In den Rohrreaktoren muß eine gute Vermischung durch Turbulenz vorliegen, hierfür wird als Kennzahl die Reynoldszahl

$$Re = \frac{\rho v d}{\eta}$$

mit  $\rho$  als Gemischdichte,  $v$  als durchschnittliche Rohrgeschwindigkeit,  $d$  als innerer Rohrdurchmesser und  $\eta$  als Gemischviskosität herangezogen. Die Re-Zahl wird für den Eingang des 1. Rohrreaktors berechnet.

Die Turbulenz muß in jedem Fall gegeben sein. Ab einer Reynoldszahl von 2300 setzt der turbulente Bereich ein. Für viele Anwendungsfälle ist eine Reynoldszahl von 4000 dann ausreichend. Ein sehr sicherer Betrieb wurde bei einer Reynoldszahl von über 10 000 gefunden.

Bei der Berechnung der Reynoldszahl wird die Dichte nach der bekannten Beziehung bei Reaktionstemperatur berechnet. Dabei wird die Beziehung für die mittlere Dichte eines pseudo-einphasigen Gemisches verwendet:

$$\frac{1}{\rho} = \sum_i \frac{w_i}{\rho_i}$$

- 5 -

wobei  $\rho_i$  die Dichte von Komponente i in kg/m<sup>3</sup> und  $w_i$  der Massenanteil dieser Komponente ist.

Alternativ kann die Dichte auch mit einem Dichtemeßgerät bestimmt werden. Für die Viskosität gilt eine entsprechende Beziehung. Neben der experimentellen Bestimmung von  $\eta$  mit einem Viskosimeter kann die Pseudo-Gemisch-Viskosität nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$\ln \eta = \sum_i x_i \ln \eta_i$$

wobei  $\eta_i$  die Viskosität der Komponente i in kg/ms und  $x_i$  der Molbruch der Komponente i ist.

Die Rohrlänge erhält man aus reaktionskinetischen Untersuchungen, aus denen sich die Verweilzeit für einen geforderten Umsatz ergibt. Da die Geschwindigkeit im Rohr festgelegt ist, wird die Rohrlänge aus der benötigten Verweilzeit errechnet. Die Verweilzeit wird im Rohr auf 1 - 10 Minuten eingestellt, wobei bei der Methylesterproduktion ca. 2 - 5 Minuten vorteilhaft sind. Der begrenzende Faktor für die Länge des Rohrreaktors kann der Druckverlust im Rohr sein. Für den Fall der Herstellung von Alkylestern aus Ölen und Fetten mit Natriummethylat als Katalysator ist nur ein geringer Druckverlust von kleiner 1 bar bei Drücken von 2 bis 10 bar festgestellt worden.

Neben einer guten Vermischung der Einsatzstoffe ist für die Umesterungsreaktion besonders wichtig, daß kein Glycerin (Reaktionsprodukt) mit Einsatzöl, Methanol und neuem Katalysator in

Kontakt kommt (Rückvermischung), da hierdurch das Glycerin mit dem Ester teilweise zum Mono-, Di- und Triglycerid zurückreagiert. Diese Glyceride müssen erneut abgebaut werden, was einen erhöhten Aufwand mit relativer Umsatzverschlechterung bedeutet. Es wird also eine Verweilzeitverteilung gefordert, die der im Rohrreaktor entspricht. Aus Laborversuchen mit kontinuierlich betriebenem Rührkessel ist bekannt, daß die Umesterungsreaktion bei gleichem Alkoholüberschuß und gleicher Katalysatorkonzentration für Kokosöl in ca. 15 Minuten den Umsatz erreicht, der in einem entsprechendem Rohrreaktor nach 2 Minuten Verweilzeit erzielt wird.

Vorteilhaft ist, wenn das Trennen der beiden Flüssigkeitsphasen mit rohrförmigen, liegenden Abscheidern durchgeführt wird. Das Reaktionsgemisch strömt an dem einen Ende des Abscheiders in diesen ein, und am entgegengesetzten Ende fließen Oberphase und Unterphase (Glycerin) getrennt ab. In diesem Fall findet zu Beginn des Einströmens des Reaktionsgemisches die Nachreaktion bei gleichzeitiger Abscheidung statt. Gegen Ende des Abscheiders sind Nachreaktion und Abscheidung abgeschlossen. Da es sich um einen rohrförmigen Abscheider handelt, tritt keine Rückvermischung von abgeschiedenem Ester mit noch nachzureagierendem Ester auf. Dieser langsame Übergang von Nachreaktion und Abscheidung wäre in rührkesselartigen stehenden Abscheidern im kontinuierlichen Betrieb nicht ohne Austrag von Glycerinphase im Ester möglich. Durch die Nachreaktion wird die Ausbeute an Methylester um bis zu 20 % gesteigert.

Es wird vorgeschlagen, daß die Verweilzeit des Reaktionsgemisches in den Abscheidern 0,1 bis 5 Stunden beträgt und daß das Reaktionsgemisch in den Abscheidern auf Reaktionstemperatur gehalten wird.

...

- 7 -

Im Falle der Methylesterherstellung ist eine Abscheidezeit von 15 Minuten bis 2 Stunden einzustellen.

Der gewonnene Alkylester enthält noch Reste an Alkohol und Katalysator. In der zweiten Stufe, die nach den gleichen Gesichtspunkten wie die erste Stufe ausgelegt wird, wird zusätzlich Alkohol und Katalysator zudosiert. Nach erfolgter Vermischung und Dekantation werden Triglycerid-Umsätze von insgesamt 98 % erreicht.

Eine weitere Einsparung an Alkohol und Katalysator wird erreicht, indem man ein dreistufiges Verfahren konzipiert. Der zusätzliche apparative Aufwand ist insbesondere bei Umesterungen mit höheren Alkoholen (Ethanol, Butanol usw.), bei denen schon bei niedrigen Umsätzen eine Glycerinphase abgetrennt werden kann, vorteilhaft und bringt weitere Vorteile bei der Herstellung der entsprechenden Alkylester. Dabei ist eine weitere Reduzierung des Alkoholüberschusses bzw. des Katalysatoreinsatzes möglich.

Der Alkoholeinsatz kann bei Aufrechterhaltung eines hohen Umsatzes im Vergleich zu bisherigen Verfahren verringert werden, wenn in beiden Stufen von einem Alkohol-Triglycerid-Verhältnis von 4,5 bis 7,5 mol/mol Triglycerid, insbesondere bei der Methylesterherstellung von 5,1 bis 6,9 mol/mol Triglycerid, ausgegangen wird.

Bei Aufrechterhaltung des hohen Umsatzes wird in diesem neuen Verfahren der Katalysator- und Alkoholeinsatz gering gehalten: Die Gesamtkonzentration des Katalysators (z. B. Natriummethylat) in beiden Stufen zusammen ist geringer als 0,25 Ma % - bezogen auf neutrales Triglycerid - und die insgesamt einzusetzende Menge an Alkohol und Katalysator wird in Abhängigkeit von Qualität und

- 8 -

Kettenlängenverteilung des umzuesternden Triglycerids derart auf beide Stufen aufgeteilt, daß in jeder Stufe ein Umsatz von mindestens 85 % erzielt wird. Hierbei kann der Katalysatoreinsatz in der 2. Stufe bei  $\leq 0,05 \%$  gehalten werden.

Zum Vorvermischen des Reaktionsgemisches wird vorgeschlagen, daß das Reaktionsgemisch durch statische Mischer geführt wird.

- 9 -

### Beispiele

#### 1. Umesterung von Rüböl

In einer Technikumsanlage wurde entsäuertes Rüböl mit ca. 150 l/h in einen Rohrreaktor bei 75 °C und 3 bar eingespeist. Methanol und Natriummethylat wurden als Lösung bei 20 °C zugegeben. Das Verhältnis von Methanol zu Öl betrug für die erste Stufe 0,2 und für die zweite Stufe 0,04. Der Katalysator wurde, bezogen auf Neutralöl, mit 0,2 % bzw. 0,04 % (Massenprozent) dosiert. Bei einer Verweilzeit von 2 Minuten erfolgte ein Umsatz von 90 %. Nach der Abscheidung von Glycerin in 2 Stunden wurde nach der zweiten Stufe ein Gesamtumsatz von 98 % erzielt. Die eingestellte Re-Zahl betrug 2700 (Eintritt 1. Reaktor).

#### 2. Umesterung von Kokosöl

In einer zweistufigen Umesterungsanlage mit Rohrreaktoren und Zwischenabscheidung wurden 5000 l/h Kokosöl mit geschupptem Natriumhydroxid und Methanol umgeestert, wobei der Katalysator in Methanol gelöst worden war. Das Verhältnis von Methanol zu Öl betrug in der ersten Stufe 0,3 und in der zweiten Stufe 0,04. Das Verhältnis von Katalysator zu Neutralöl wurde in der ersten Stufe zu 0,24 % und in der zweiten Stufe zu 0,04 % eingestellt. Nach der ersten Stufe wurde ein Umsatz von 88 % festgestellt, so daß der Gesamtumsatz nach der zweiten Stufe 98 % betrug. Die Re-Zahl am Eintritt des 1. Rohrreaktors betrug 7 500.

- 10 -

Im folgenden werden die Ausführungsbeispiele der Erfindung anhand der einzigen Figur 1 näher erläutert.

Figur 1 zeigt den Aufbau einer Anlage zum Betreiben des erfindungsgemäßen Verfahrens. Aus Vorlagen werden Öl, Methanol und Katalysatorlösung durch zwei statische Mischer (1 und 2) in den ersten Reaktionsabschnitt gefördert. Das natürliche Öl, also Triglycerid, wird im Wärmetauscher (3) erhitzt und mit kaltem Methanol im ersten statischen Mischer (1) intensiv vermengt. Danach wird der Katalysator zugemischt, so daß die Reaktion im Rohrreaktor (4) ablaufen kann. Das Reaktionsgemisch gelangt in den ersten liegenden statischen Abscheider (5), wo es nachreagiert und gegen Ende der Verweilzeit im Abscheider in zwei Phasen aufgetrennt ist. Die Unterphase wird zu einer Glycerinvorlage (6) geleitet; die Oberphase durchläuft eine weitere Stufe mit statischem Mischer (7 und 8), einem zweiten Rohrreaktor (9) und einem zweiten liegenden Abscheider (10). Die Einspeisung von Methanol und Katalysatorlösung erfolgt für die zweite Stufe (7 und 10) wie in der ersten Stufe. Die Unterphase des zweiten statischen Abscheidens wird ebenfalls in die Glycerinvorlage (6) geführt, worauf sich die weitere Reinigung der Glycerinphase anschließt. Die Oberphase wird als Methylesterphase gewonnen.

- 11 -

**Bezugszeichenliste**

1, 2, 8, 9    **statischer Mischer**

3            **Wärmetauscher**

4, 9          **Rohrreaktor**

5, 10        **stat. Abscheider**

6            **Glycerinvorlage**

## Patentansprüche

1. Kontinuierliches Verfahren zum Herstellen niederer Alkylester, insbesondere Methylester bei Temperaturen bis zu 100 °C und Drücken bis zu 10 bar, durch ein mindestens zweistufiges Umsetzen von Fettsäuretriglyceriden mit einem Gehalt an freien Fettsäuren kleiner als 1 % mit einem niederer Alkohol, insbesondere Methanol, in Gegenwart eines homogenen alkalischen Katalysators, wobei nach jeder Stufe das entstandene Glycerin abgetrennt wird,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Reaktionsgemisch in jeder Stufe nur einen Rohrreaktor (4,9) und einen nachgeschalteten statischen Abscheider (5, 10) durchläuft, daß als Reaktoren Rohrreaktoren (4, 2) eingesetzt werden und daß die Reynolds-Zahl der Strömung des Reaktionsgemisches größer als 2300, insbesondere größer als 4000 ist und ganz besonders größer als 10 000 ist, wobei

$$Re = \frac{\rho v d}{\eta}$$

die Reynoldszahl und  $\rho$  die Gemischdichte,  $v$  die lineare Rohrgeschwindigkeit,  $d$  der Rohrdurchmesser und  $\eta$  die Gemischviskosität ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Verweilzeit des Reaktionsgemisches in den Abscheidern (5, 10) 0,1 bis 5 Stunden beträgt, und daß das Reaktionsgemisch

...

in den Abscheidern (5, 10) auf Reaktionstemperatur gehalten wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, zum Herstellen von Methylestern, dadurch gekennzeichnet, daß die Verweilzeit in den Abscheidern 1 bis 2 Stunden beträgt.

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren mit rohrförmigen, liegenden Abscheidern (5, 10) durchgeführt wird und das Reaktionsgemisch an dem einen Ende des rohrförmigen Abscheiders (5, 10) in diesen einströmt, am entgegengesetzten Ende in Oberphase (Ester) und Unterphase (Glycerin) getrennt ist und separat abfließt.

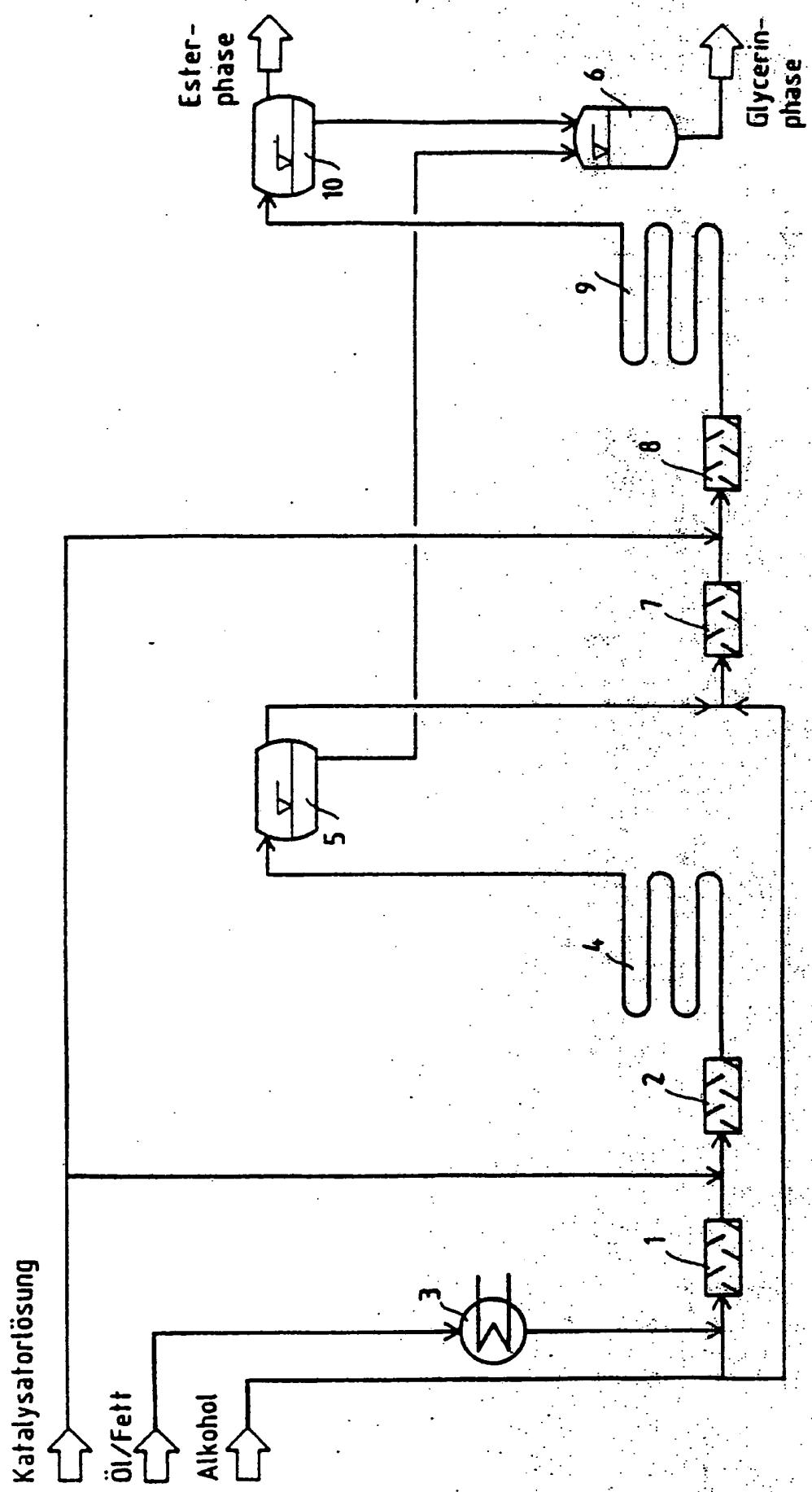
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Verweilzeit in den Rohrreaktoren jeweils 1 bis 10 Minuten, insbesondere 2 bis 5 Minuten bei der Herstellung von Methylester, beträgt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß in beiden Stufen Alkohol und Triglycerid in einem Verhältnis von 4,5 bis 7,5 mol/mol Triglycerid, insbesondere bei der Methylesterherstellung von 5,1 bis 6,9 mol/mol Triglycerid, eingesetzt werden.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtkonzentration des Katalysators in beiden Stufen zusammen geringer als 0,25 Ma %, bezogen auf neutrales

Triglycerid, beträgt und daß die insgesamt einzusetzende Menge an Alkohol und Katalysator in Abhängigkeit von Qualität und Kettenlängenverteilung des umzuesternden Triglycerids derart auf beide Stufen aufgeteilt wird, daß in jeder Stufe ein Umsatz von mindestens 85 % erzielt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß zum Vorvermischen das Reaktionsgemisch durch mindestens einen statischen Mischer (1, 2, 7, 8) geführt wird.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/EP 90/01611

## I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) \*

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

IPC5 C 11 C 3/04

## II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched 7

Classification System	Classification Symbols
IPC5	C 07 C 69/00, C 07 C 67/00
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched 8	

## III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT\*

Category *	Citation of Document, 11 with indication, where appropriate, of the relevant passages 12	Relevant to Claim No. 13
A	DE, A, 3020612 (LION CORP.) 4 December 1980 see pages 1-2; claims cited in the application -----	1
A	EP, A, 0131991 (METALL GESELLSCHAFT AG) 23 January 1985 see page 6, paragraph 4 - page 7, paragraph 1; figure 5; pages 10-11; claims -----	1

\* Special categories of cited documents: 10

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

## IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report
10 December 1990 (10.12.90)	10 January 1991 (10.01.91)
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer
European Patent Office	

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 9001611  
SA 40190

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.  
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 07/01/91  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A- 3020612	04-12-80	None	
EP-A- 0131991	23-01-85	DE-A- 3325066 DE-A- 3400766 DE-A- 3415529 JP-A- 60048948	24-01-85 18-07-85 31-10-85 16-03-85

ETO FORM P079

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

<b>I. KLASSEKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS</b> (bei mehreren Klassifikationsymbolen sind alle anzugeben) <sup>6</sup>	
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC	
Int.CI <sup>5</sup>	C 11 C 3/04
<b>II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE</b>	
Recherchierte Mindestprüfstoff <sup>7</sup>	
Klassifikationssystem	Klassifikationsymbole
Int.CI. <sup>5</sup>	C 07 C 69/00, C 07 C 67/00
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>	

<b>III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN</b> <sup>9</sup>		Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	
A	DE, A, 3020612 (LION CORP.) 4. Dezember 1980 siehe Seiten 1-2; Patentansprüche in der Anmeldung erwähnt ---	1
A	EP, A, 0131991 (METALL GESELLSCHAFT AG) 23. Januar 1985 siehe Seite 6, Absatz 4 - Seite 7, Absatz 1; Abbildung 5; Seiten 10-11; Patentansprüche -----	1

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen <sup>10</sup>:  
 "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist  
 "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist  
 "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)  
 "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht  
 "P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht konfliktiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipiell oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist  
 "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden  
 "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist  
 "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

<b>IV. BESCHEINIGUNG</b>	
Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Abschlußdatum des Internationalen Recherchenberichts
10. Dezember 1990	10. XI. 91
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevoilichtigten Bediensteten
Europäisches Patentamt	miss T. MORTENSEN <i>D. M. Mortensen</i>

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9001611  
SA 40190

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 07/01/91.  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A- 3020612	04-12-80	Keine	
EP-A- 0131991	23-01-85	DE-A- 3325066 DE-A- 3400766 DE-A- 3415529 JP-A- 60048948	24-01-85 18-07-85 31-10-85 16-03-85

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**